

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002 年 8 月 29 日 (29.08.2002)

PCT

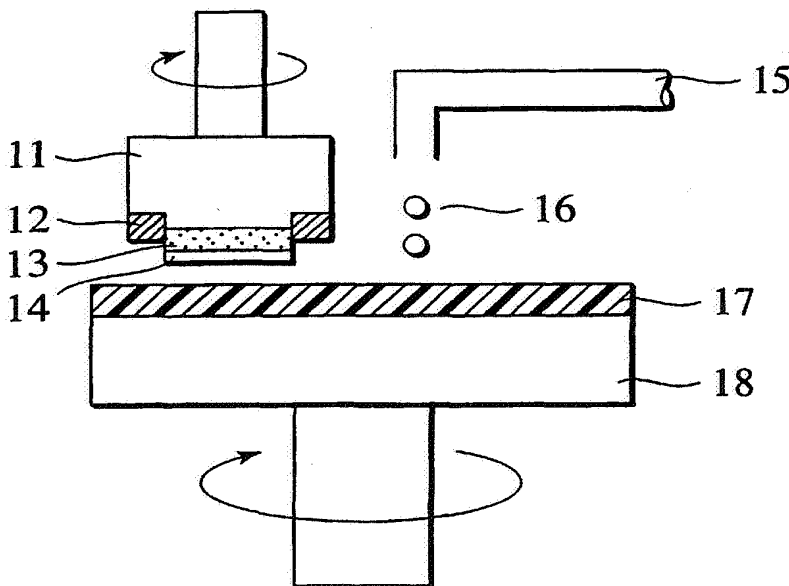
(10) 国際公開番号  
WO 02/067309 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01L 21/304, C09K 3/14, B24B 37/00 特願 2001-400876  
2001 年 12 月 28 日 (28.12.2001) JP
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/01483 特願 2001-400882  
2001 年 12 月 28 日 (28.12.2001) JP
- (22) 国際出願日: 2002 年 2 月 20 日 (20.02.2002) 特願 2001-400888  
2001 年 12 月 28 日 (28.12.2001) JP
- (25) 国際出願の言語: 日本語 特願 2001-400891  
2001 年 12 月 28 日 (28.12.2001) JP
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2001-44252 2001 年 2 月 20 日 (20.02.2001) JP  
特願 2001-197274 2001 年 6 月 28 日 (28.06.2001) JP  
特願 2001-350598  
2001 年 11 月 15 日 (15.11.2001) JP  
特願 2001-378838  
2001 年 12 月 12 日 (12.12.2001) JP  
特願 2001-400866  
2001 年 12 月 28 日 (28.12.2001) JP  
特願 2001-400872  
2001 年 12 月 28 日 (28.12.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立化成工業株式会社 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒163-0449 東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 町井 洋一 (MACHII, Youichi) [JP/JP]; 〒300-4247 茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株式会社 総合研究所内 Ibaraki (JP). 小山 直之 (KOYAMA, Naoyuki) [JP/JP]; 〒300-4247 茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株式会社 総合研究所内 Ibaraki (JP). 西山 雅也 (NISHIYAMA, Masaya) [JP/JP]; 〒300-4247 茨城県つく

[続葉有]

(54) Title: POLISHING COMPOUND AND METHOD FOR POLISHING SUBSTRATE

(54) 発明の名称: 研磨剤及び基板の研磨方法



(57) Abstract: A polishing compound containing particles and a medium in which at least a part of the particles are dispersed, wherein the particles comprise at least one of (1) a cerium compound being selected from among a cerium oxide, a cerium halide and cerium sulfide and having a density of 3 to 6 g/cm<sup>3</sup> and an average particle diameter of secondary particles of 1 to 300 nm and (2) a hydroxide of a tetravalent metal; and a method for polishing a substrate using the polishing compound. The method performs a polishing through utilizing the chemical action of particles in the polishing compound to the full and minimizing the mechanical action thereof, which leads to achievement of the compatibility of the reduction of flaws in finishing and the improvement of finishing removal rate, and thus can be suitably used in CMP technology for flattening the surface of a substrate in a process for manufacturing a

[続葉有]

WO 02/067309 A1

semiconductor element.



くば市 和台48番 日立化成工業株式会社 総合研究所  
内 Ibaraki (JP). 吉田 誠人 (YOSHIDA, Masato) [JP/JP];  
〒300-4247 茨城県 つくば市 和台48番 日立化成工業  
株式会社 総合研究所内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 三好 秀和 (MIYOSHI, Hidekazu); 〒105-0001  
東京都 港区 虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビル9階  
Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, SG, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,  
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:  
国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

---

(57) 要約:

半導体素子製造工程等において基板表面を平坦化するCMP  
技術に好適に使用される研磨剤および研磨方法である。研磨剤は、  
粒子と、前記粒子の少なくとも一部が分散している媒体とを含む  
研磨剤であって、前記粒子は、(1) 酸化セリウム、ハロゲン化  
セリウムおよび硫化セリウムから選ばれ、密度が $3 \sim 6 \text{ g/cm}^3$   
であり、かつ2次粒子の平均粒径が $1 \sim 300 \text{ nm}$ であるセリ  
ウム化合物と、(2) 4価の金属水酸化物との少なくとも一方で  
ある。この研磨剤を用いて研磨する研磨方法は、研磨剤中の粒子  
の化学的作用を活かし、かつ機械的作用を極力小さくし、それ  
によって粒子による研磨傷の低減と、研磨速度の向上とを両立させ  
る。

## 明細書

## 研磨剤及び基板の研磨方法

## 技術分野

この発明は、半導体素子製造技術に好適に使用される研磨剤及びこの研磨剤を使用して基板を研磨する基板の研磨方法に関する。

## 背景技術

現在のULSI半導体素子製造工程では、高密度・微細化のための加工技術が研究開発されている。その一つであるCMP（ケミカルメカニカルポリッシング）技術は、半導体素子の製造工程において、層間絶縁膜の平坦化、シャロー・トレンチ素子分離形成、プラグ及び埋め込み金属配線形成等を行う際に必須の技術となってきた。

従来、半導体素子の製造工程において、プラズマCVD、低圧CVD等の方法で形成される酸化珪素絶縁膜等の無機絶縁膜層を平坦化する化学機械研磨剤の砥粒としてシリカ系（ $\text{SiO}_2$ ）、セリア系（ $\text{CeO}_2$ ）の粒子が広く用いられている。シリカ系粒子の代表例としてはフュームドシリカが挙げられる。フュームドシリカは、四塩化珪酸の熱分解等の方法で粒成長させたものを媒体中に分散させた後、pH調整を行って製造している。フュームドシリカ研磨剤を用いた絶縁膜層研磨においては、研磨速度が低いという欠点がある。

セリア系粒子の代表例としては酸化セリウムが挙げられる。酸

化セリウム研磨剤の最大の特長は、シリカ系研磨剤では得られない高研磨速度である。酸化セリウム等、金属価数が高いセリア系化合物は強い酸化剤として知られるように化学的活性な性質を有している。そのため、酸化剤としての化学的作用及び粒子の機械的除去作用の相互作用が生じる。これにより高い研磨速度を発現するものとされている。

酸化セリウム粒子はシリカ粒子やアルミナ粒子に比べ硬度が低く、したがって研磨表面に傷が入りにくいことから仕上げ鏡面研磨に有用である。酸化セリウム研磨剤は、例えばガラス表面研磨として用いられている。

これらの特徴を活かして、酸化セリウム研磨剤は半導体絶縁膜用CMP研磨剤として広く適用されるようになってきている。この技術は、例えば日本特開平9-270402号公報に開示されている。近年、半導体素子の多層化・高精細化が進むにつれ、半導体素子の歩留り及びスループットのさらなる向上が要求されるようになってきている。それに伴い研磨剤を用いたCMPプロセスに対しても、研磨傷フリーで且つより高速な研磨が望まれるようになってきている。

しかしながら、ガラス表面研磨用酸化セリウム研磨剤をそのまま半導体絶縁膜研磨に適用すると、1次粒子の粒径が大きく、そのため、十分に速い研磨速度が得られるように研磨すると、絶縁膜表面に目視で観察できる研磨傷が入ってしまう。1次粒子の粒径を小さくすると、研磨傷は入りにくくなるが、研磨速度が低下してしまう。酸化セリウムの場合、その化学的作用と粒子による機械的除去作用で加工が進行するとされ、粒子による機械的除去作用があると研磨傷が入る。

そこで、酸化セリウム研磨剤を用いたCMPプロセスにおいて研磨傷をさらに低減する方法としては、所望の研磨速度と研磨傷等の表面状態になる砥粒の濃度もしくは密度低減、砥粒1次粒子の粒径の選択といった研磨剤改良法や、研磨圧力もしくは定盤回転数低減といったプロセス改良法が挙げられる。しかし、いずれの場合も研磨速度が低下してしまう問題点があり、さらなる研磨速度向上と研磨傷低減の両立は困難とされていた。今後、半導体素子の多層化・高精細化が進むにつれ、半導体素子の歩留り向上には研磨傷フリーで、かつ高速研磨が可能な研磨剤が必須となる。

最近では、研磨速度だけでなく、シャロー・トレンチ素子分離を容易にするために、酸化珪素絶縁膜の研磨速度と窒化珪素絶縁膜の研磨速度との比も大きい研磨剤が要求されている。また、研磨中または保管中に、研磨剤のpHが経時変化を起こしてしまい、変動したpHによって研磨速度が低下するという問題点があった。

さらに、研磨剤に分散させた砥粒の粒子が沈降したり凝集したりして分散性が不安定な場合があった。そのような研磨剤の分散安定性を評価する際、分散させた粒子の粒径が小さく、目視により沈降する度合いが認識されないため、分散安定性を数値評価することが困難であった。

本発明は、研磨剤中の粒子が酸化珪素絶縁膜等の被研磨面と化学反応層を形成し、その層を、研磨速度向上および研磨傷低減を両立して研磨できる研磨剤及びこれを使用した基板の研磨方法を提供するものである。

また、pHの経時変化を抑制することにより高速かつ再現性良く研磨できること、さらに、酸化珪素膜と窒化珪素膜との研磨速

度の比が大であること、さらに粒子が良好に分散していて沈降や凝集が低減されること、および各種光学による分散性の検出、制御が容易なことを特徴とする研磨剤とこの研磨剤を使用した基板の研磨方法を提供するものである。

#### 発明の開示

本発明者らは、上記問題点に鑑み、研磨剤中の粒子による研磨傷を無くすために、粒子の化学的作用を活かし、かつ機械的作用を極力小さくして研磨することに着目し、さらに鋭意研究して本発明を完成させた。

本発明の第一の発明は、粒子と、前記粒子の少なくとも一部が分散している媒体とを含む研磨剤であって、前記粒子は、酸化セリウム、ハロゲン化セリウムおよび硫化セリウムから選ばれ、密度が  $3 \sim 6 \text{ g/cm}^3$  であり、かつ2次粒子の平均粒径が  $1 \sim 300 \text{ nm}$  であるセリウム化合物と、4価の金属水酸化物との少なくとも一方である研磨剤に関する。

特に、粒子の比表面積が  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  以上であること、1次粒子の平均粒径が  $50 \text{ nm}$  以下であることが、それぞれ好ましい。

ここで、粒子が4価の金属水酸化物である場合には、2次粒子の平均粒径が  $300 \text{ nm}$  以下であること、粒子の密度が  $3 \sim 6 \text{ g/cm}^3$  であり2次粒子の平均粒径が  $1 \sim 300 \text{ nm}$  であること、粒子が希土類金属水酸化物および水酸化ジルコニウムの少なくとも一方であること、希土類金属水酸化物が水酸化セリウムであること、粒子が4価の金属塩とアルカリ液を混合して得られた4価の金属水酸化物であることが、それぞれ好ましい。

また、研磨剤のpHが3以上9以下であること、研磨剤の媒体

が水であること、研磨剤に pH 安定剤を含むこと、分散剤を含むこと、被研磨面処理剤を含むことが、それぞれ好ましい。

ここで、前記 pH 安定剤は、一つ以上の構成成分からなり、少なくとも一つの構成成分の  $pK_a$  値が、研磨剤 pH から 1.0 単位以内にあるのが好ましい。

前記分散剤は水溶性陰イオン性分散剤、水溶性陽イオン性分散剤、水溶性非イオン性分散剤、水溶性両性分散剤から選ばれるのが好ましい。

前記被研磨面処理剤は分子構造中に不対電子を有する原子を少なくとも一つ含む化合物、または分子構造中に窒素原子及び酸素原子の少なくとも一方を含む化合物であるのが好ましい。

さらに、研磨剤による酸化珪素絶縁膜研磨速度と窒化珪素絶縁膜研磨速度の比が 5 以上であるのが好ましい。

さらにまた、研磨剤に前記粒子が 0.2 重量%含まれる場合、波長 500nm の光の光透過率が 10% 以上であること、研磨剤調製直後に対する 24 時間静置後の波長 500~700nm における光透過率の差分が 20% 以下であることがそれぞれ好ましい。

また、研磨剤の電気伝導度が 30 mS/cm 以下であること、粒子が正のゼータ電位を有することがそれぞれ好ましい。

本発明の第二の発明は、上記第一の発明の内のいずれか記載の研磨剤で基板を研磨する基板の研磨方法に関する。

特に、ショア D 硬度 50 以上の研磨パッドで基板を研磨すること、基板が半導体素子の製造工程中の基板であること、基板に形成されている酸化珪素膜を研磨することがそれぞれ好ましい。

また、研磨剤を研磨定盤上の研磨パッドに供給しながら、少なくとも酸化珪素絶縁膜が形成された基板の被研磨面と研磨パッ

ドとを相対運動させて研磨すること、特に酸化珪素絶縁膜を研磨速度が  $200 \sim 2000 \text{ nm/min}$  となるように4価の金属水酸化物の粒子を含む研磨剤で研磨することが好ましい。

上述のような本発明の研磨剤および基板の研磨方法によれば、酸化珪素絶縁膜等の被研磨面を傷なく、高速に研磨することが可能である。また、酸化珪素絶縁膜の研磨速度を窒化珪素絶縁膜の研磨速度に比べて十分に大きくして、選択的に酸化珪素絶縁膜を研磨することができ、シャロー・トレンチ素子間分離等のプロセス管理が容易となる。さらに、粒子の分散性の良好な研磨剤が得られ、研磨剤の分散安定性を数値評価でき、研磨終点、研磨剤中粒子濃度・粒子径等を各種光学的方法により検出、制御可能となる。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、CMP装置を使用した本発明の実施形態の一例を示す模式図である。

第2図は、本発明を適用できる半導体基板の研磨工程の一例を示す断面模式図であり、(a)はシリコン基板にトレンチ溝を形成した段階、(b)は(a)のトレンチ溝に酸化珪素膜を埋め込んだ段階、(c)は(b)の酸化珪素膜を研磨して素子分離させた段階である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の研磨剤に含まれる粒子として、(1)酸化セリウム、ハロゲン化セリウムおよび硫化セリウムから選ばれ、密度が  $3 \text{ g/cm}^3$  以上  $6 \text{ g/cm}^3$  以下でありかつ2次粒子の平均粒径が



1 nm以上300 nm以下であるセリウム化合物の粒子、(2) 4価の金属水酸化物の粒子が使用され、前記(1)の粒子と(2)の粒子とは、いずれか一方を用いても、また両者を併用してもよい。

本発明における(1)セリウム化合物は、酸化セリウム、ハロゲン化セリウムおよび硫化セリウムから1種以上が選ばれ、実用的な研磨速度が得られる点で、酸化セリウムが好ましい。

また、半導体研磨に使用することから、セリウム化合物中のアルカリ金属及びハロゲン類の含有率は10 ppm以下であることが好ましい。

本発明における(2)4価の金属水酸化物を作製する方法として、4価の金属塩とアルカリ液とを混合する手法が使用できる。この方法は、例えば希土類の科学(足立吟也編、化学同人)304～305頁に説明されている。4価の金属塩として、例えば $M(SO_4)_2$ 、 $M(NH_4)_2(NO_3)_6$ 、 $M(NH_4)_4(SO_4)_4$ (ただし、Mは希土類元素を示す。)、 $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ が好ましい。特に化学的に活性なCeの塩がより好ましい。アルカリ液はアンモニア水、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムが使用でき、好ましくはアンモニア水が用いられる。上記方法で合成された粒子状の4価の金属水酸化物は、洗浄して金属不純物を除去できる。金属水酸化物の洗浄は、遠心分離等で固液分離を数回繰り返す方法等が使用できる。

4価の金属水酸化物として、希土類金属水酸化物および水酸化ジルコニウムの少なくとも一方を使用するのが好ましい。希土類金属水酸化物としては、水酸化セリウムがより好ましい。

上記で洗浄して得られた4価の金属水酸化物粒子や、セリウム化合物粒子を、液状の媒体中に少なくとも一部、好ましくは全部

を分散させることによって、スラリーを作製できる。

この金属水酸化物やセリウム化合物の粒子を媒体中に分散させる方法としては、通常の攪拌機による分散処理の他に、ホモジナイザー、超音波分散機、ボールミルなどを用いることができる。

本発明の研磨剤として、粒子とその少なくとも一部が分散した媒体との前記スラリーをそのまま用いてもよいが、分散剤、被研磨面処理剤、pH安定剤、抑制剤等を適宜添加して研磨剤としてもよい。これらは分散前の媒体に加えても分散後に加えても良い。

研磨剤中の粒子の1次粒子の比表面積の平均値（以下、粒子の比表面積という。）は $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であるのが好ましい。また、 $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましい。より好ましくは $80\sim500\text{ m}^2/\text{g}$ 、更に好ましくは $100\sim350\text{ m}^2/\text{g}$ であり、特に好ましくは $150\sim250\text{ m}^2/\text{g}$ である。比表面積は、窒素吸着によるBET法（例えばカンタクローム社製の、製品名オートソープや製品名オートスクラバー1）で測定できる。ここで、測定試料は $150^\circ\text{C}$ で前処理を行う。

また、研磨剤中に分散している前記粒子の2次粒子の粒径の平均値（以下、2次粒子の平均粒径という。）は $300\text{ nm}$ 以下であるのが好ましい。 $2\sim200\text{ nm}$ であるのがより好ましく、さらに好ましくは $10\sim200\text{ nm}$ 、極めて好ましくは $50\sim150\text{ nm}$ である。特に、(1)セリウム化合物の粒子の場合は、2次粒子の平均粒径は $1\sim300\text{ nm}$ である必要がある。 $1\text{ nm}$ より小さいと、研磨速度が低くなる傾向がある。

研磨剤中の粒子は被研磨膜と化学的作用を及ぼす必要があるため、比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ より小さいと被研磨膜との接触面積が小さくなり、研磨速度が低下する。また、上記2次粒子の平

均粒径が300nmより大きいと、同様に被研磨膜との接触面積が小さくなり、研磨速度が低下する。

本発明において、1次粒子とは、例えば透過型電子顕微鏡（TEM）等により粉体状態で観察した際に認められる粒界で囲まれた結晶子に相当する最小単位の粒子をいう。また、2次粒子とは、この1次粒子が凝集している塊をいう。本発明において、2次粒子の粒径の測定は、光子相関法で測定する。例えば、マルバーン社製装置名：ゼータサイザー3000HSや、コールター社製装置名：コールターN4SDで測定できる。

粒子の1次粒子の平均粒径は50nm以下であるのが好ましく、0.1～50nmがより好ましく、1～30nmがさらに好ましく、特に3～10nmが好ましい。

本発明では、透過型電子顕微鏡（TEM）写真を撮り、1次粒子（結晶子）を2本の平行線で挟んだとき、その間隔が最小の部分の値を短径、最大の部分の値を長径とし、その短径と長径との平均を結晶子サイズとした。そして100個の結晶子サイズを測定し、その算術平均を1次粒子の平均粒径とする。1次粒子の平均粒径が、50nmより大きいと、微小な傷の発生確率が高くなり、0.1nmより小さいと、研磨速度が低くなる傾向がある。

粒子の密度は、 $3\text{ g/cm}^3$ 以上 $6\text{ g/cm}^3$ 以下であることが好ましく、 $4\text{ g/cm}^3$ 以上 $5\text{ g/cm}^3$ 以下であることがより好ましい。特に、（1）セリウム化合物の粒子は、 $3\text{ g/cm}^3$ 以上 $6\text{ g/cm}^3$ 以下である必要がある。

密度が $3\text{ g/cm}^3$ 未満では粒子の被研磨膜への作用が低下し研磨速度が低下する傾向がある。密度が $6\text{ g/cm}^3$ より大きい場合、研磨傷の発生を抑えるのが困難となる。粒子の密度はガス

置換法（例えば、カンタクローム社測定装置：製品名ウルトラピクノメータ 1000）で測定する。

研磨剤の pH は、3 以上 9 以下であることが好ましく、5 以上 8 以下であることがより好ましく、5.5 以上 7 以下であることが特に好ましい。pH が 3 より小さいと化学的作用力が小さくなり、研磨速度が低下する。pH が 9 より大きいと、2 次粒子径が大きくなり、研磨速度が低下する。

粒子の分散媒として使用される媒体としては、水の外、以下の群から選ばれたものが好適である。メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、2-プロピン-1-オール、アリルアルコール、エチレンシアノヒドリン、1-ブタノール、2-ブタノール（S）-（+）-2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、t-ブタノール、パーフルオロ-t-ブタノール、t-ペンチルアルコール、1, 2-エタンジオール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、2-ブテン-1, 4-ジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、グリセリン、2-エチル-2-（ヒドロキシメチル）-1, 3-プロパンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール等のアルコール；ジオキサン、トリオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジエチルエーテル、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2, 2-（ジメトキシ）エタノール、2-イソプロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレ

ングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコール、ジアセトンアルコール、2-メトキシエチルアセテート、2-エトキシエチルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエーテル；アセトン、メチルエチルケトン、アセチルアセトン、シクロヘキサノン等のケトン等が挙げられる。その中でも、水、メタノール、エタノール、2-プロパノール、テトラヒドロフラン、エチレングリコール、アセトン、メチルエチルケトンがより好ましく、高研磨速度が得られる点で水が特に好ましい。

また、媒体は粒子100重量部に対して、1,000~1,000,000重量部が好ましく、10,000~100,000重量部がより好ましい。

本発明の研磨剤に含まれるpH安定剤には、例えば、カルボン酸及びその塩の混合物、リン酸及びその塩の混合物、ホウ酸及びその塩の混合物、アミン及びその塩の混合物等、pHの緩衝剤として従来使用されているものから適宜選択して使用できる。

好ましく使用されるのは、pH安定剤が一つ以上の構成成分からなり、その構成成分のうち少なくとも一つのpKa値が研磨剤pHから1.0単位以内にあるものである。例えば、研磨剤pHを5.0から6.0に調整する場合、リン酸、酢酸、プロピオン酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、クエン酸、エチレンジアミン、ピリジン、

2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、キサントシン、トルイジン、ピコリン酸、ヒスチジン、ピペラジン、N-メチルピペラジン、2-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノ-2-(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオール、尿酸等と、それぞれの塩との混合物が好適に使用される。

前記 pK<sub>a</sub> 値が研磨剤 pH から 1.0 単位よりも離れていると、長期間の保存で pH が上昇しやすく、研磨速度が低下する。この pK<sub>a</sub> 値は、より好ましくは研磨剤 pH から 0.5 単位以内、更に好ましくは 0.2 単位以内である。

本発明の研磨剤は分散剤を含むのが好ましい。分散剤は、研磨剤中の粒子に作用して、沈降を低減したり分散性を維持したりする化合物であればよい。研磨剤に分散剤を含むことにより研磨速度や被研磨面の平坦性を制御したり、研磨傷の発生を抑えたりすることができる。分散剤としては、水溶性陰イオン性分散剤、水溶性非イオン性分散剤、水溶性陽イオン性分散剤、水溶性両性分散剤から選ばれるのが好ましく、これらのうちの少なくとも 1 種類を含む 2 種類以上の分散剤を使用してもよい。

水溶性陰イオン性分散剤としては、例えば、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ラウリル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸トリエタノールアミン等が挙げられる。また、後述するアニオン系水溶性高分子を用いてもよい。

水溶性非イオン性分散剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレン高級アルコールエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン

ノニルフェニルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン誘導体、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット、ポリエチレングリコールモノラウレート、ポリエチレングリコールモノステアレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ポリエチレングリコールモノオレエート、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、アルキルアルカノールアミド等が挙げられる。このうち、ポリオキシエチレンオクチルアミン等のポリオキシエチレンアルキルアミンが好ましい。

水溶性陽イオン性分散剤としては、例えば、ココナットアミンアセテート、ステアリルアミンアセテート等が挙げられる。

水溶性両性分散剤としては、例えば、ラウリルベタイン、ステアリルベタイン、ラウリルジメチルアミンオキサイド、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン等が挙げられる。

分散剤は1種または2種以上を選択して添加される。これらの分散剤の添加量は、分散性及び沈降防止、さらに研磨傷との関係から、粒子100重量部に対して、0.01～1,000重量部使用するのが好ましい。より好ましくは0.1～100重量部であり、さらに好ましくは1～100重量部である。

分散剤の分子量は、100～5,000,000が好ましく、よ

り好ましくは1,000~500,000であり、さらに好ましくは10,000~100,000である。分散剤の分子量が100未満の場合は、酸化珪素膜あるいは窒化珪素膜を研磨するときに、十分な研磨速度が得られず、分散剤の分子量が5,000,000を超えた場合は、粘度が高くなり、研磨剤の保存安定性が低下することがある。

本発明の研磨剤は被研磨面処理剤を含むのが好ましい。ここで被研磨面処理剤とは、被研磨面の表面に存在する水酸基と水素結合を形成可能な原子又は構造を有する化合物であればよい。被研磨面処理剤は、分子構造中に不対電子を有する原子を少なくとも一つ含む化合物、または分子構造中に窒素原子及び酸素原子の少なくとも一方を含む化合物であるのが好ましい。これにより、例えば酸化珪素絶縁膜研磨速度と窒化珪素絶縁膜研磨速度の比を上げることができ、シャロー・トレンチ素子間分離に好適となる。

具体的には、ポリビニルアセタール、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピロリドン-ヨウ素錯体、ポリビニル(5-メチル-2-ピロリジノン)、ポリビニル(2-ピペリジノン)、ポリビニル(3,3,5-トリメチル-2-ピロリジノン)、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリ(N-アルキル-2-ビニルカルバゾール)、ポリ(N-アルキル-3-ビニルカルバゾール)、ポリ(N-アルキル-4-ビニルカルバゾール)、ポリ(N-ビニル-3,6-ジブROMOカルバゾール)、ポリビニルフェニルケトン、ポリビニルアセトフェノン、ポリ(4-ビニルピリジン)、ポリ(4- $\beta$ -ヒドロキシエチルピリジン)、ポリ(2-ビニルピリジン)、ポリ(2- $\beta$ -ビニルピリジン)、ポリ(4-ビニルピリジン)、ポリ(4



ービニルピリジン)、ポリ(4-ヒドロキシエチルピリジン)、ポリ(4-ビニルピリジニウム塩)、ポリ( $\alpha$ -メチルスチレン- $\text{CO}$ -4-ビニルピリジニウム塩酸塩)、ポリ(1-(3-スルホン-2-ビニルピリジニウムベタイン $\text{CO}$ - $\text{p}$ -スチレンスルホン酸カリウム)、ポリ(N-ビニルイミダゾール)、ポリ(N-ビニルイミダゾール)、ポリ(N-ビニルイミダゾール)、ポリ(N-ビニルイミダゾール)、ポリ(N-ビニルイミダゾール)、ポリ(4-ビニルイミダゾール)、ポリ(5-ビニルイミダゾール)、ポリ(1-ビニル-4-メチルオキサゾリジノン)、ポリビニルアセトアミド、ポリビニルメチルアセトアミド、ポリビニルエチルアセトアミド、ポリビニルフェニルアセトアミド、ポリビニルメチルプロピオンアミド、ポリビニルエチルプロピオンアミド、ポリビニルメチルイソブチルアミド、ポリビニルメチルベンジルアミド、ポリ(メタ)アクリル酸、ポリ(メタ)アクリル酸誘導体、ポリ(メタ)アクリル酸アンモニウム塩、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール誘導体、ポリアクロレイン、ポリアクリロニトリル、ポリ酢酸ビニル、ポリ(酢酸ビニル- $\text{CO}$ -メタクリル酸メチル)、ポリ(酢酸ビニル- $\text{CO}$ -アクリル酸ビニル)、ポリ(酢酸ビニル- $\text{CO}$ -ピロリジン)、ポリ(酢酸ビニル- $\text{CO}$ -アセトニトリル)、ポリ(酢酸ビニル- $\text{CO}$ -N,N-ジアリルシアニド)、ポリ(酢酸ビニル- $\text{CO}$ -N,N-ジアリルアミン)、ポリ(酢酸ビニル- $\text{CO}$ -エチレン)等の高分子化合物が挙げられる。

また、被研磨面処理剤として、アニオン性であって、遊離の $\text{COOM}$ 基、フェノール性 $\text{-OH}$ 基、 $\text{-SO}_3\text{M}$ 基、 $\text{-O}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ 基、 $\text{-PO}_4\text{M}_2$ 基、 $\text{-PO}_3\text{M}_2$ 基のうち一つ以上を有する水

溶性有機化合物（ただし、MはH、NH<sub>4</sub>、またはアルカリ金属原子）を含む化合物（以下、アニオン性添加剤という。）も使用できる。

このようなアニオン性添加剤の例を以下に例示する。ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミスチリン酸、ペンタデカン酸、パルミチン酸、ヘプタデカン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、シクロヘキサンカルボン酸、フェニル酢酸、安息香酸、*o*-トルイル酸、*m*-トルイル酸、*p*-トルイル酸、*o*-メトキシ安息香酸、*m*-メトキシ安息香酸、*p*-メトキシ安息香酸、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ペンテン酸、ヘキセン酸、ヘプテン酸、オクテン酸、ノネン酸、デセン酸、ウンデセン酸、ドデセン酸、トリデセン酸、テトラデセン酸、ペンタデセン酸、ヘキサデセン酸、ヘプタデセン酸、イソ酪酸、イソ吉草酸、ケイ皮酸、キナルジン酸、ニコチン酸、1-ナフトエ酸、2-ナフトエ酸、ピコリン酸、ビニル酢酸、フェニル酢酸、フェノキシ酢酸、2-フランカルボン酸、メルカプト酢酸、レブリン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1, 9-ノナンジカルボン酸、1, 10-デカンジカルボン酸、1, 11-ウンデカンジカルボン酸、1, 12-ドデカンジカルボン酸、1, 13-トリデカンジカルボン酸、1, 14-テトラデカンジカルボン酸、1, 15-ペンタデカンジカルボン酸、1, 16-ヘキサデカンジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、キノリン酸、キニン酸、ナフタル酸、フ

タル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、グリコール酸、乳酸、3-ヒドロキシプロピオン酸、2-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ吉草酸、5-ヒドロキシ吉草酸、キナ酸、キヌレン酸、サリチル酸、酒石酸、アコニット酸、アスコルビン酸、アセチルサリチル酸、アセチルリンゴ酸、アセチレンジカルボン酸、アセトキシコハク酸、アセト酢酸、3-オキシグルタル酸、アトロパ酸、アトロラクチン酸、アントラキノンカルボン酸、アントラセンカルボン酸、イソカプロン酸、イソカンホロン酸、イソクロトン酸、2-エチル-2-ヒドロキシ酪酸、エチルマロン酸、エトキシ酢酸、オキサロ酢酸、オキシ二酢酸、2-オキシ酪酸、カンホロン酸、クエン酸、グリオキシル酸、グリシド酸、グリセリン酸、グルカル酸、グルコン酸、クロコン酸、シクロブタンカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、ジフェニル酢酸、ジ-*o*-ベンゾイル酒石酸、ジメチルコハク酸、ジメトキシフタル酸、タルトロン酸、タンニン酸、チオフェンカルボン酸、チグリン酸、デソキサル酸、テトラヒドロキシコハク酸、テトラメチルコハク酸、テトロン酸、デヒドロアセト酸、テレピン酸、トロパ酸、バニリン酸、パラコン酸、ヒドロキシイソフタル酸、ヒドロキシケイ皮酸、ヒドロキシナフトエ酸、*o*-ヒドロキシフェニル酢酸、*m*-ヒドロキシフェニル酢酸、*p*-ヒドロキシフェニル酢酸、3-ヒドロキシ-3-フェニルプロピオン酸、ピバル酸、ピリジンジカルボン酸、ピリジントリカルボン酸、ピルビン酸、 $\alpha$ -フェニルケイ皮酸、フェニルグリシド酸、フェニルコハク酸、フェニル酢酸、フェニル乳酸、プロピオル酸、ソルビン酸、2,4-ヘキサジエン二酸、2-ベンジリデンプロピオン酸、3-ベンジリデンプロピオン酸、ベンジ

リデンマロン酸、ベンジル酸、ベンゼントリカルボン酸、1, 2-ベンゼンジ酢酸、ベンゾイルオキシ酢酸、ベンゾイルオキシプロピオン酸、ベンゾイルギ酸、ベンゾイル酢酸、O-ベンゾイル乳酸、3-ベンゾイルプロピオン酸、没食子酸、メソシュウ酸、5-メチルイソフタル酸、2-メチルクロトン酸、 $\alpha$ -メチルケイ皮酸、メチルコハク酸、メチルマロン酸、2-メチル酪酸、O-メトキシケイ皮酸、p-メトキシケイ皮酸、メルカプトコハク酸、メルカプト酢酸、O-ラクトイル乳酸、リンゴ酸、ロイコン酸、ロイシン酸、ロジゾン酸、ロゾール酸、 $\alpha$ -ケトグルタル酸、L-アルコルビン酸、イズロン酸、ガラクトツロン酸、グルクロン酸、ピログルタミン酸、エチレンジアミン四酢酸、シアン化三酢酸、アスパラギン酸、グルタミン酸等のカルボン酸。

また、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、o-クロロフェノール、m-クロロフェノール、p-クロロフェノール、o-アミノフェノール、m-アミノフェノール、p-アミノフェノール、o-ニトロフェノール、m-ニトロフェノール、p-ニトロフェノール、2, 4-ジニトロフェノール、2, 4, 6-トリニトロフェノール、カテコール、レスルシノール、ヒドロキノン等のフェノール類。

また、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、ブタンスルホン酸、ペンタンスルホン酸、ヘキサンスルホン酸、ヘプタンスルホン酸、オクタンスルホン酸、ノナンスルホン酸、デカンスルホン酸、ウンデカンスルホン酸、ドデカンスルホン酸、トリデカンスルホン酸、テトラデカンスルホン酸、ペンタデカンスルホン酸、ヘキサデカンスルホン酸、ヘプタデカンスルホン酸、オクタデカンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ナフ

タレンスルホン酸、トルエンスルホン酸、ヒドロキシエタンスルホン酸、ヒドロキシフェノールスルホン酸、アントラセンスルホン酸等のスルホン酸。

また上記のカルボン酸、スルホン酸の主鎖のプロトンを1つまたは2つ以上、F、Cl、Br、I、OH、CN、NO<sub>2</sub>等の原子または原子団で置換した誘導体であってもよい。

さらに、N-アシル-N-メチルグリシン、N-アシル-N-メチル- $\beta$ -アラニン、N-アシルグルタミン酸等のN-アシルアミノ酸、ポリオキシエチレンアルキルエーテルカルボン酸、アシル化ペプチド、アルキルベンゼンスルホン酸、直鎖型アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルナフタレンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸ホルマリン重縮合物、メラミンスルホン酸ホルマリン重縮合物、ジアルキルスルホコハク酸エステル、スルホコハク酸アルキル、ポリオキシエチレンアルキルスルホコハク酸、アルキルスルホ酢酸、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸、N-アシルメチルタウリン、ジメチル-5-スルホイソフタレート、硫酸化油、高級アルコール硫酸エステル、第2級高級アルコール硫酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸、第2級アルコールエトキシサルフェート、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸、モノグリサルフェート、脂肪酸アルキロールアמיד硫酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸、アルキルリン酸等も好ましく使用できる。

また、ポリマレイン酸、ポリアスパラギン酸、カルボキシメチルセルロース、アルギン酸等の水溶性高分子またはその誘導体であっても良い。

これらアニオン性添加剤はそのまま使用してもよいが、Na、K等のアルカリ金属の塩、アンモニア等の塩としても用いることができる。

以上のような被研磨面処理剤のうち、ポリビニルアルコール及びその誘導体、ポリビニルアルコール系共重合体及びその誘導体のうちから選ばれるのが好ましい。特に、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコールの誘導体が好ましく使用される。また、ビニルアルコール（A）と、酢酸ビニル、ビニルホルマール、ビニルアセタール、ビニルアミン、ビニルイソブチルエーテルおよびビニルピロリドンのいずれか（B）とを構成成分に含むポリビニルアルコール系共重合体も好ましく使用される。さらに好ましくはポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンである。

被研磨面処理剤は1種または2種以上を選択して添加される。これらの被研磨面処理剤の添加量に特に制限はないが、研磨剤中の粒子の分散性及び沈降防止との関係から粒子100重量部に対して、0.01～1,000重量部が好ましい。より好ましくは1～300重量部であり、さらに好ましくは10～100重量部である。

また被研磨面処理剤が高分子化合物であるとき、その分子量は、平均分子量で100～5,000,000が好ましく、1,000～500,000がより好ましく、10,000～100,000がさらに好ましい。被研磨面処理剤の分子量が100未満の場合は、酸化珪素膜あるいは窒化珪素膜を研磨するときに、十分な研磨速度が得られず、被研磨面処理剤の分子量が5,000,000を超えた場合は、粘度が高くなり、研磨剤の保存安定性が低下することがある。

また、本発明の研磨剤は、波長 500～700nm における光透過率、およびその光透過率の経時変化の差分について、次の 2 つの条件の少なくともいずれかを満たすのが好ましい。

第一の条件は、上記粒子を研磨剤中に 0.2 重量% 含んだ場合に、研磨剤の波長 500nm の光透過率が 10% 以上であることである。ここで、20% 以上がより好ましく、30% 以上がさらに好ましい。

第二の条件は、研磨剤の波長 500～700nm の光透過率が、研磨剤調製直後の値に対して、24 時間静置後での値の差分が 20% 以下であることである。ここで、10% 以下がより好ましく、5% 以下がさらに好ましい。上記 24 時間静置後での値の差分が 20% を超えると、分散安定性が低くなるおそれがある。例えば、ある研磨剤の波長 500nm での光透過率が、調製直後は 22.3%、静置 24 時間後は 24.7% であった場合、差分は 2.4% である。

研磨剤の光透過率は波長 500～700nm の光を用いて測定し、例えば日立製作所製分光光度計 U-3410 型で測定できる。なお、研磨剤中に粒子を 0.2 重量% よりも多く含んでいる場合に前記光透過率が 10% 以上であれば、0.2 重量% の場合にも 10% 以上となる。上記のような光透過率を満たす研磨剤を得るには、例えば、研磨剤に分散剤を加えること、研磨剤に超音波分散処理を、好ましくは 2 回以上施すこと、1  $\mu$ m 程度のメンブレンフィルタでろ過すること等が挙げられる。

光透過率が 10% 未満と低い研磨剤及び光透過率の上記差分の大きい研磨剤は、粒子が沈降しやすく取り扱いが煩雑となる。また研磨傷の発生確率が高くなる。さらに、光透過率が低いと各種光学による検出、制御性（研磨終点検出・制御、研磨剤中粒子濃

度検出等)が悪い。

研磨剤中の粒子濃度に特に制限はないが、研磨剤の取り扱いやすさから0.01~5重量%が好ましい。

研磨剤の電気伝導度は30 mS/cm以下であるのが好ましい。一般に電気伝導度は0とするのは困難であり、0.01~10 mS/cmであることがより好ましく、0.01~3 mS/cmがさらに好ましい。電気伝導度は例えば東亜電子社製型番CM-20型測定装置を用いて測定することができる。電気伝導度は30 mS/cmを超えると凝集しやすく、沈降する粒子の割合が高くなる。

電気伝導度が30 mS/cm以下の研磨剤を得るには、例えば、金属水酸化物粒子を製造する4価の金属塩とアルカリ液の混合の工程で、混合液中の4価の金属塩濃度や、混合液のpHが高すぎないこと等が挙げられる。

研磨剤中に分散している粒子のゼータ電位は正であるのが好ましい。ゼータ電位は、特に制限しないが約80 mV以下であれば通常の研磨には充分である。また、10 mV以上であるのがより好ましく、20 mV以上であるのがさらに好ましい。ゼータ電位は例えばレーザードップラー法（例えばマルバーン社製装置名：ゼータサイザー3000HS）で測定できる。ゼータ電位が0 mV以下では研磨速度が低下する。これは研磨剤中の粒子の化学的作用が小さくなるためと考えられる。さらにゼータ電位の絶対値が大きいと粒子が凝集沈降しにくいため分散性がよい。ゼータ電位を正とするには、例えば、研磨剤のpHを粒子の等電位点以下にすること等が挙げられる。

本発明の研磨方法は、上記本発明の研磨剤で基板を研磨するこ



とを特徴とする。基板として、半導体素子の製造工程中の基板が好ましく用いられる。また、基板に形成されている酸化珪素膜を研磨するのが好ましい。

基板として、回路素子と配線パターンが形成された段階の半導体基板、回路素子が形成された段階の半導体基板等の、半導体基板上に酸化珪素膜或いは酸化珪素膜及び窒化珪素膜が形成された基板が使用できる。

このような基板上に形成された酸化珪素膜層や窒化珪素膜層を上記研磨剤を供給しながら研磨することによって、酸化珪素膜層表面の凹凸を解消し、基板全面にわたって傷の無い平滑な面とすることができる。以下、酸化珪素膜が形成された半導体基板の場合について本発明の基板の研磨方法を説明するが、これに特定されるものではない。

研磨する装置としては、半導体基板を保持するホルダーと、研磨パッド（研磨布）を貼り付けてあり、回転数が変更可能なモータ等を取り付けてある研磨定盤とを有する一般的な研磨装置が使用できる。

第1図にCMP装置を使用した本発明の実施形態の一例の模式図を示す。第1図の装置の構造は、研磨定盤18の上に貼り付けられた研磨パッド17の上に、研磨剤供給機構15から粒子及び媒体を含む本発明の研磨剤16を供給する。一方、酸化珪素絶縁膜14が形成された半導体基板13をウエハホルダ11に貼り付け、リテーナ12で固定する。被研磨面である酸化珪素絶縁膜14を研磨パッド17と接触させ、被研磨面と研磨パッドを相対運動させて、具体的にはウエハホルダ11と研磨定盤18とを回転させて、CMP研磨を行う構造となっている。

研磨定盤 18 上の研磨パッド 17 としては、一般的な不織布、発泡ポリウレタン、多孔質フッ素樹脂などが使用でき、特に制限がない。また、研磨パッドには研磨剤 16 が溜まる様な溝加工を施すことが好ましい。研磨条件には制限はないが、研磨定盤の回転速度は半導体基板 13 が飛び出さない様に 100 rpm 以下の低回転が好ましい。被研磨面である酸化珪素絶縁膜 14 を有する半導体基板 13 の研磨パッド 17 への押しつけ圧力（加工荷重）が 10 kPa ~ 100 kPa（102 ~ 1020 gf/cm<sup>2</sup>）であることが好ましく、研磨速度の被研磨面内均一性及びパターンの平坦性を満足するためには、20 kPa ~ 50 kPa（204 ~ 510 gf/cm<sup>2</sup>）であることがより好ましい。研磨している間、研磨パッド 17 には本発明の研磨剤 16 をポンプ等の研磨剤供給機構 15 で連続的に供給する。この供給機構および供給量には特に制限はないが、研磨パッドの表面が常に研磨剤で覆われていることが好ましい。

基板を研磨する研磨パッドの硬度は、ショア D 硬度 50 以上であるのが好ましい。研磨パッドはショア D 硬度 55 ~ 99 がより好ましく、更に好ましくは 60 ~ 95 である。パッド硬度 50 未満ではパッドの機械的作用が小さくなり、研磨速度が低下する。なお、ショア D 硬度は定義上から 100 以上の値にならず、また硬すぎると被研磨面に傷が発生する場合がある。パッドのショア D 硬度はショア D 硬度計（例えば高分子計器（株）アスカーゴム硬度計 形式 D）で測定できる。

ショア D 硬度 50 以上の研磨パッドは、発泡体と、布、不織布等の非発泡体とのどちらでもよく、研磨パッドの材質としてはポリウレタン、アクリル、ポリエステル、アクリル-エステル共重

合体、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ４－メチルペンテン、セルロース、セルロースエステル、ナイロン及びアラミド等のポリアミド、ポリイミド、ポリイミドアミド、ポリシロキサン共重合体、オキシラン化合物、フェノール樹脂、ポリスチレン、ポリカーボネート、エポキシ樹脂等の樹脂が使用できる。

また、研磨パッド表面には微小突起による凹凸が形成されているのが好ましい。さらに、各種溝加工が施されていても良い。

研磨パッド表面に凹凸を形成する場合、凸部上面の面積は $0.25\text{ mm}^2$ 以下であるのが好ましく、より好ましくは $100\text{ }\mu\text{m}^2$ 以上 $0.25\text{ mm}^2$ 以下である。 $0.25\text{ mm}^2$ より大きいと研磨速度の低下を招き、 $100\text{ }\mu\text{m}^2$ より小さいと微小な凹凸の作製が困難である。

凹凸の微小突起の高さはばらつきが少ないことが望まれる。高さのばらつき（ $1\sigma$ /平均高さ）は $10\%$ 以下であるのが好ましい。高さのばらつき（ $1\sigma$ /平均高さ）が $10\%$ を超えると研磨において基板上の被研磨膜に接しない微小突起が生じて研磨特性の安定性に欠ける。

微小突起の平均高さは、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。 $200\text{ }\mu\text{m}$ より大きいと研磨液が流れ過ぎて研磨速度が低下する。一方、 $1\text{ }\mu\text{m}$ より小さいと研磨面と微小突起上面とが吸着し、スムーズな研磨を妨げる。微小突起の形状としては、角錐、円錐、角柱、円柱、半球等が挙げられ、特に限定しない。また、微小突起の平均ピッチは、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $1000\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。 $30\text{ }\mu\text{m}$ より小さいと、突起と突起の間隔が狭すぎて研磨屑等により目詰まりを起こす。また、 $1000$

μmより大きいと研磨面と接する微小突起数が少なく研磨速度が低下する。

微小突起を有するパッドの作製方法としては、エンボスロール法や、金属成型法、転写法等が挙げられ、このうち、微小な凹凸を有する型から光硬化性樹脂により転写する転写法が好ましい。光硬化性樹脂層に用いる光硬化性樹脂組成物は特に限定しない。

研磨パッドをベルト状とする場合には、反物（ウェブ）状の形態をなしているパッドが好ましい。この形態の研磨パッドは、例えば、2軸延伸ポリエチレンテレフタレートの支持体層上に、微小突起を光硬化により型から転写して表面に形成した光硬化性樹脂層を有するものが挙げられる。

また、ショアD硬度50以上の研磨パッドで研磨する研磨方法は、酸化珪素膜等の研磨だけでなく、半導体基板上に形成された銅、アルミニウム等の金属膜の研磨に適用してもよい。

本発明の研磨方法では、研磨剤を研磨定盤上の研磨パッドに供給しながら、少なくとも酸化珪素絶縁膜、例えば酸化珪素膜或いは酸化珪素膜及び窒化珪素膜等、が形成された半導体基板の被研磨面と研磨パッドとを相対運動させて研磨することが好ましい。相対運動としては、研磨定盤を回転させる他に、ホルダーを回転や揺動させて研磨しても良い。また、研磨定盤を遊星回転させる研磨方法、ベルト状の研磨パッドを長尺方向の一方向に直線状に動かす研磨方法等が挙げられる。なお、ホルダーは固定、回転、揺動のいずれの状態でも良い。これらの研磨方法は、研磨パッドと基板とを相対的に動かすのであれば、被研磨膜や研磨装置により適宜選択できる。

このような研磨方法により、酸化珪素絶縁膜を研磨速度が20

0 nm/min以上2000 nm/min以下となるように研磨することが好ましい。特に、4価の金属水酸化物の粒子を含む研磨剤を用いてこのように研磨するのが好ましい。

また、研磨パッドの表面状態を常に同一にして研磨を行うため、CMPによる基板研磨の前に研磨パッドのコンディショニング工程を入れるのが好ましい。例えば、ダイヤモンド粒子のついたドレッサを用いて少なくとも水を含む液で研磨を行う。続いて本発明による研磨工程を実施し、さらに、

- 1) 研磨後の基板に付着した粒子等の異物を除去するブラシ洗浄、
  - 2) 研磨剤等を水に置換するためのメガソニック洗浄、
  - 3) 基板表面から水を除去するためのスピン乾燥、
- からなる基板洗浄工程を加えるのが好ましい。

第2図の(a)～(c)に、本発明を適用できる半導体基板の研磨工程の一例の断面模式図を示す。第2図の(a)はシリコン基板にトレンチ溝を形成した段階、(b)は(a)のトレンチ溝に酸化珪素膜を埋め込んだ段階、(c)は(b)の酸化珪素膜を研磨して素子分離させた段階である。

例えば、第2図(a)のシリコン基板1のトレンチ溝に酸化珪素膜3を埋め込んだ第2図(b)のように、酸化珪素膜3及び窒化珪素膜2が形成されているシリコン基板1におけるシャロー・トレンチ分離の場合には、酸化珪素膜3の層の凹凸を解消しながら下層の窒化珪素膜2の層まで研磨することによって、素子分離部に埋め込んだ酸化珪素膜3のみを残す(第2図(c)参照)。この際、酸化珪素と、ストッパとなる窒化珪素との研磨速度比が大きければ、研磨のプロセスマージンが大きくなる。

このように、酸化珪素絶縁膜と窒化珪素絶縁膜とを本発明の研

磨剤を使用して研磨する場合、酸化珪素膜の研磨速度と、窒化珪素膜の研磨速度との比が5以上であることが好ましい。上記研磨速度比は、より好ましくは15以上、300以下であり、さらに好ましくは30以上、100以下である。

例えば、研磨剤に上記のような被研磨面処理剤が含まれると、中性pH域において酸化珪素膜は負に帯電し、窒化珪素膜は電位が0であるため、被研磨面処理剤が窒化珪素膜に選択的に吸着することで、より効果的にストッパ膜として機能し、上記のような好ましい研磨速度比が得られ、研磨プロセス管理が容易となる。

また、研磨剤に分散剤が含まれると、研磨剤中の粒子に吸着し、立体安定化作用で分散安定性を向上させることができる。

なお、シャロー・トレンチ分離に研磨剤を使用するためには、研磨時に傷発生が少ないことも要求される。また、埋めこみ金属配線平坦化工程にも使用できる。

このように研磨して、シリコン基板上にシャロー・トレンチ分離を形成したあと酸化珪素絶縁膜層及びその上にアルミニウム配線を形成し、更にその上に形成した酸化珪素絶縁膜を、再度上記研磨方法により平坦化する。平坦化された酸化珪素絶縁膜層の上に、第2層目のアルミニウム配線を形成し、その配線間および配線上に再度酸化珪素絶縁膜を形成後、さらに上記研磨方法により絶縁膜表面の凹凸を解消し、半導体基板全面に渡って平滑な面とすることができる。この工程を所定数繰り返すことにより、所望の層数を有する半導体素子を製造できる。

本発明を適用できる無機絶縁膜を作製する方法として、低圧CVD法、プラズマCVD法等が挙げられる。低圧CVD法による酸化珪素絶縁膜形成は、Si源としてモノシラン： $\text{SiH}_4$ 、酸素

源として酸素： $O_2$ を用いる。この $SiH_4-O_2$ 系酸化反応を $400^\circ C$ 程度以下の低温で行わせることにより得られる。高温リフローによる表面平坦化を図るためにリン：Pをドーピングするときには、 $SiH_4-O_2-PH_3$ 系反応ガスを用いることが好ましい。プラズマCVD法は、通常の熱平衡下では高温を必要とする化学反応が低温でできる利点を有する。プラズマ発生法には、容量結合型と誘導結合型の2つが挙げられる。反応ガスとしては、Si源として $SiH_4$ 、酸素源として $N_2O$ を用いた $SiH_4-N_2O$ 系ガスとテトラエトキシシラン（TEOS）をSi源に用いた $TEOS-O_2$ 系ガス（TEOS-プラズマCVD法）が挙げられる。基板温度は $250^\circ C \sim 400^\circ C$ 、反応圧力は $67 \sim 400 Pa$ の範囲が好ましい。このように、酸化珪素絶縁膜にはリン、ホウ素等の元素がドーピングされていても良い。同様に、低圧CVD法による窒化珪素膜形成は、Si源としてジクロルシラン： $SiH_2Cl_2$ 、窒素源としてアンモニア： $NH_3$ を用い、この $SiH_2Cl_2-NH_3$ 系酸化反応を $900^\circ C$ の高温で行わせることにより得られる。プラズマCVD法は、Si源として $SiH_4$ 、窒素源として $NH_3$ を用いた $SiH_4-NH_3$ 系ガスが挙げられる。基板温度は $300 \sim 400^\circ C$ が好ましい。

本発明の研磨剤および研磨方法は、半導体基板に形成された酸化珪素膜や窒化珪素膜だけでなく、所定の配線を有する配線板に形成された酸化珪素膜、ガラス、窒化珪素等の無機絶縁膜、フォトマスク、レンズ、プリズムなどの光学ガラス、ITO等の無機導電膜、ガラス及び結晶質材料で構成される光集積回路、光スイッチング素子、光導波路、光ファイバーの端面、シンチレータ等の光学用単結晶、固体レーザ単結晶、青色レーザ用LEDサファ

イア基板、SiC、GaP、GaAs等の半導体単結晶、磁気ディスク用ガラス基板、磁気ヘッド等を研磨するために適用される。さらに、本発明の研磨剤および研磨方法を金属膜に適用してもよい。

## 実施例

次に実施例によって本発明をさらに説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

### 実施例 1

#### (研磨剤の作製)

430 gの $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ を7300 gの純水に溶解し、次にこの溶液に240 gのアンモニア水(25%水溶液)を混合・攪拌することにより、160 gの水酸化セリウム(黄白色)を含む懸濁液を得た。得られた水酸化セリウム懸濁液を遠心分離(4000 rpm、5分間)によって、固液分離を施して液体を除去し、新たに純水を加えた。再び上記条件で遠心分離を行ってこの操作を4回繰り返して洗浄を行った。得られた粒子をBET法によって比表面積を測定したところ、 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。粒子160 gと純水15840 gと混合し、超音波分散を施し、さらに1  $\mu\text{m}$ のメンブレンフィルタでろ過を行い、固形分1重量%の研磨剤を得た。この研磨剤の粒子を光子相関法によって粒径を測定したところ、2次粒子の平均粒径は170 nmであった。また、研磨剤pHは5.4であった。

#### (絶縁膜層の研磨)

研磨装置の、基板取り付け用の吸着パッドを貼り付けたホルダーに、TEOS-プラズマCVD法で酸化珪素絶縁膜を形成させ



た  $\phi 200\text{ mm}$  シリコンウエハをセットした。多孔質ウレタン樹脂製パッドを貼り付けた  $\phi 600\text{ mm}$  の研磨装置の定盤上に絶縁膜面を下にしてホルダーを載せ、さらに加工荷重が  $30\text{ kPa}$  ( $306\text{ gf/cm}^2$ ) になるように設定した。定盤上に上記の研磨剤（固形分：1重量%）を  $200\text{ cc/min}$  の速度で滴下しながら、定盤及びウエハを  $50\text{ rpm}$  で2分間回転させ、絶縁膜を研磨した。研磨後のウエハを純水で良く洗浄後、乾燥した。光干涉式膜厚測定装置を用いて、研磨前後の膜厚変化を測定した結果、この研磨により酸化珪素絶縁膜は  $800\text{ nm}$ （研磨速度： $400\text{ nm/min}$ ）であった。また、光学顕微鏡を用いて絶縁膜表面を観察したところ、明確な研磨傷は観察されなかった。

## 実施例 2

### （研磨剤の作製）

$43\text{ g}$  の  $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$  を  $7300\text{ g}$  の純水に溶解し、次にこの溶液に  $24\text{ g}$  のアンモニア水（25%水溶液）を混合・攪拌することにより、約  $16\text{ g}$  の水酸化セリウム（黄白色）を含む懸濁液を得た。得られた水酸化セリウム懸濁液を遠心分離（ $4000\text{ min}^{-1}$ 、5分間）によって、固液分離を施し液体を除去し、新たに純水を加えた。次に超音波を照射して分散液とした。得られた粒子の密度は  $4.7\text{ g/cm}^3$ 、比表面積は  $180\text{ m}^2/\text{g}$  であった。分散液中の粒子濃度を1.0重量%、pHを6.0に調製し研磨剤を得た。この研磨剤原液を用いて光子相関法によって2次粒子の平均粒径を測定したところ、 $100\text{ nm}$  であった。

### （絶縁膜層の研磨）

上記で得られた研磨剤を用いて実施例1と同様にして酸化珪

素絶縁膜を研磨、乾燥、洗浄し、研磨前後の膜厚変化を測定した結果、この研磨により酸化珪素絶縁膜は1430nm（研磨速度：715nm/min）研磨された。また、光学顕微鏡を用いて酸化珪素絶縁膜表面を観察したところ、明確な研磨傷は観察されなかった。

### 実施例 3

#### （研磨剤の作製）

430gの $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ を5000gの純水に溶解し、次にこの溶液に240gのアンモニア水（25%水溶液）を混合・攪拌することにより、約160gの水酸化セリウム（黄白色）を含む懸濁液を得た。これから実施例2と同様にして分散液とした。得られた粒子の密度は $4.2\text{g/cm}^3$ 、比表面積は $240\text{m}^2/\text{g}$ であった。分散液中の粒子濃度を1.0重量%、pHを7.3に調製し研磨剤を得た。この研磨剤原液を用いて光子相関法によって2次粒子の平均粒径を測定したところ、230nmであった。

#### （絶縁膜層の研磨）

上記方法にて作製した研磨剤を用いて実施例2と同様に酸化珪素絶縁膜の研磨、乾燥、洗浄を行った結果、酸化珪素絶縁膜は802nm（研磨速度：401nm/min）研磨された。また、酸化珪素絶縁膜表面に明確な研磨傷は観察されなかった。

### 実施例 4

#### （研磨剤の作製）

430gの $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ を7300gの純水に溶解し、次にこの溶液に240gのアンモニア水（25%水溶液）を混合・攪拌することにより、約160gの水酸化セリウム（黄

白色)を含む懸濁液を得た。これを実施例2と同様にして分散液とした。得られた粒子の密度は  $4.5 \text{ g/cm}^3$ 、比表面積は  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。分散液中の粒子濃度を 1.0 重量%、pH を 4.9 に調製し研磨剤を得た。光子相関法による2次粒子の平均粒径は  $170 \text{ nm}$  であった。

#### (絶縁膜層の研磨)

上記方法にて作製した研磨剤を用いて実施例2と同様に酸化珪素絶縁膜の研磨、洗浄、乾燥を行った。酸化珪素絶縁膜は  $560 \text{ nm}$  (研磨速度:  $280 \text{ nm/min}$ ) 研磨された。また、酸化珪素絶縁膜表面に明確な研磨傷は観察されなかった。

#### 実施例5

##### (研磨剤の作製)

$430 \text{ g}$  の  $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$  を  $7300 \text{ g}$  の純水に溶解し、次にこの溶液に  $240 \text{ g}$  のアンモニア水(25%水溶液)を混合・攪拌することにより、 $160 \text{ g}$  の水酸化セリウムを含む懸濁液を得た。得られた水酸化セリウム懸濁液を遠心分離( $4000 \text{ rpm}$ 、5分間)によって、固液分離を施した後、液体を除去し、新たに純水を加えた。この操作を4回繰り返して洗浄を行った。洗浄後に得られた懸濁液中の水酸化セリウム粒子の平均結晶子サイズを測定したところ  $9.5 \text{ nm}$  であった。BET法によって比表面積を測定したところ、 $200 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。

水酸化セリウム粒子  $160 \text{ g}$  と純水  $15840 \text{ g}$  とを混合し、超音波分散処理を施し、さらに  $1 \mu\text{m}$  のメンブレンフィルタでろ過して研磨剤を得た。この研磨剤の2次粒子の平均粒径を光子相関法によって測定したところ、 $170 \text{ nm}$  であった。また、研磨剤の pH は 5.4 であった。

(絶縁膜層の研磨)

上記の研磨剤（固形分：1重量％）を使用し、実施例1と同様にして酸化珪素絶縁膜を研磨、洗浄、乾燥した。光干渉式膜厚測定装置を用いて、研磨前後の膜厚変化を測定した結果、この研磨により酸化珪素膜は800nm（研磨速度：400nm/min）減少した。また、光学顕微鏡を用いて絶縁膜表面を観察したところ、明確な研磨傷は観察されなかった。

実施例6

(研磨剤の作製)

50gの $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ を10kgの純水に溶解し、次にこの溶液にpHが約6になるようにアンモニア水（25％水溶液）を混合・攪拌することにより、水酸化セリウムを含む懸濁液を得た。得られた水酸化セリウム懸濁液を遠心分離（4000rpm、5分間）によって、固液分離を施した後、液体を除去し、新たに純水を加えた。この操作をさらに3回繰り返して洗浄を行った。洗浄後に得られた懸濁液中の水酸化セリウム粒子の1次粒子の平均粒径（平均結晶子サイズ）を測定したところ3.5nmであった。またBET法によって比表面積を測定したところ、220m<sup>2</sup>/gであった。

水酸化セリウム粒子濃度を水により0.2％に調整し、アンモニア水（25％水溶液）を加えてpHを6に調整し、超音波分散処理を施し、さらに1μmのメンブレンフィルタでろ過して研磨剤を得た。この研磨剤の2次粒子の平均粒径を光子相関法によって測定したところ、100nmであった。

(絶縁膜層の研磨)

上記研磨剤を用いて、定盤及びウエハをそれぞれ75rpmで

2 分間回転させた以外は実施例 1 と同様にして酸化珪素絶縁膜を研磨、洗浄、乾燥した。光干渉式膜厚測定装置を用いて、研磨前後の膜厚変化を測定した結果、この研磨により酸化珪素膜は 1040 nm (研磨速度: 520 nm/min) 減少した。また、光学顕微鏡を用いて絶縁膜表面を観察したところ、明確な研磨傷は観察されなかった。

#### 実施例 7

##### (研磨剤の作製)

430 g の  $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$  を 7300 g の純水に溶解し、次にこの溶液に 240 g のアンモニア水 (25% 水溶液) を混合・攪拌して 160 g の水酸化セリウム (黄白色) を得た。得られた水酸化セリウムを遠心分離 (4000 rpm, 5 分間) によって、固液分離した。液体を除去し、新たに純水を加えて、再び上記条件で遠心分離を行い、この操作をさらに 4 回繰り返した後、洗浄を行った。得られた粒子の比表面積を BET 法によって測定したところ、 $200 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。この粒子 16 g、N-メチルピペラジン 1 g と純水 1440 g と混合した後、市販の硝酸を加えて pH を 5.4 に調整した。その後、超音波分散を施し、さらに 1  $\mu\text{m}$  のメンブレンフィルタでろ過を行って研磨剤を得た。研磨剤の 2 次粒子の平均粒径を光子相関法によって測定したところ、170 nm であった。また、常温で 4 ヶ月貯蔵後の研磨剤 pH は 5.3 であった。

##### (絶縁膜層の研磨)

上記の研磨剤 (固形分: 1 重量%) を使用し、実施例 1 と同様にして酸化珪素絶縁膜を研磨、洗浄、乾燥した。光干渉式膜厚測定装置を用いて、研磨前後の膜厚変化を測定した結果、酸化珪素

膜絶縁の膜厚変化は  $800\text{ nm}$  (研磨速度:  $400\text{ nm/min}$ ) であった。また、光学顕微鏡を用いて研磨後の絶縁膜表面を観察したところ、明確な研磨傷は観察されなかった。

#### 実施例 8

実施例 7 で得られた粒子  $16\text{ g}$  と純水  $1440\text{ g}$  とを混合した後、市販のアンモニア水で  $\text{pH}$  を  $5.4$  に調整した。その後、超音波分散を施し、さらに  $1\text{ }\mu\text{m}$  のメンブレンフィルタでろ過を行って研磨剤を得た。実施例 8 と同様に測定した粒子の比表面積は  $200\text{ m}^2/\text{g}$ 、2 次粒子の平均粒径は  $200\text{ nm}$  であった。この研磨剤を常温で 4 ヶ月貯蔵した後の研磨剤  $\text{pH}$  は  $4.5$  に低下していた。実施例 7 と同様にして酸化珪素絶縁膜の研磨を行ったところ、酸化珪素膜絶縁の膜厚変化は  $600\text{ nm}$  (研磨速度:  $300\text{ nm/min}$ ) であった。また、光学顕微鏡を用いて研磨後の絶縁膜表面を観察したところ、明確な研磨傷は観察されなかった。

#### 実施例 9

##### (研磨剤の作製)

$430\text{ g}$  の  $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$  を  $7300\text{ g}$  の純水に溶解し、次にこの溶液に  $240\text{ g}$  のアンモニア水 (25% 水溶液) を混合・攪拌することにより、 $160\text{ g}$  の水酸化セリウム (黄白色) を含む懸濁液を得た。得られた水酸化セリウム懸濁液を遠心分離 ( $4000\text{ rpm}$ 、5 分間) で固液分離した後、液体を除去し、新たに純水を加えて、再び上記条件で遠心分離を行った。この操作をさらに 3 回繰り返して洗浄を行った。洗浄後に得られた水酸化セリウム懸濁液中の粒子の比表面積を BET 法によって測定したところ、 $200\text{ m}^2/\text{g}$  であった。

水酸化セリウム懸濁液中の粒子 16 g、ポリオキシエチレンオクチルアミン（数平均分子量 10,000）1.5 g と純水 1440 g と混合し、超音波分散を施した。その後リンゴ酸 3 g を加え市販のアンモニア水で pH を 5.4 に調整した。さらに超音波分散を施した後、1  $\mu$ m のメンブレンフィルタでろ過して研磨剤を得た。得られた研磨剤の 2 次粒子の平均粒径を光子相関法によって測定したところ、115 nm であった。

（絶縁膜層の研磨）

上記で作製した研磨剤（固形分：1 重量％）を使用して、実施例 1 と同様に酸化珪素絶縁膜を研磨、洗浄後、乾燥した。光干渉式膜厚測定装置を用いて、研磨前後の膜厚変化を測定した結果、この研磨により酸化珪素膜は 760 nm（研磨速度：380 nm/min）の膜厚減少を示した。また、光学顕微鏡を用いて研磨された酸化珪素絶縁膜の表面を観察したところ、明確な研磨傷は観察されなかった。

実施例 10

（研磨剤の作製）

430 g の  $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$  を 7300 g の純水に溶解し、次にこの溶液に 240 g のアンモニア水（25% 水溶液）を混合・攪拌することにより、160 g の水酸化セリウム（黄白色）を含む懸濁液を得た。得られた水酸化セリウム懸濁液を遠心分離（4000 rpm、5 分間）で固液分離した後、液体を除去し、新たに純水を加えて、再び上記条件で遠心分離を行った。この操作をさらに 3 回繰り返して洗浄を行った。洗浄後に得られた水酸化セリウム懸濁液中の粒子の比表面積を BET 法によって測定したところ、200  $\text{m}^2/\text{g}$  であった。

水酸化セリウム懸濁液中の粒子 16 g、ポリビニルアルコール（数平均分子量約 60,000、ケン化度 96%）6 g と純水 1440 g と混合し、超音波分散を施した。その後市販のアンモニア水で pH を 5.4 に調整した。さらに超音波分散を施した後、1  $\mu$ m のメンブレンフィルタでろ過して研磨剤を得た。得られた研磨剤の 2 次粒子の平均粒径を光子相関法によって測定したところ、170 nm であった。

（絶縁膜層の研磨）

上記で作製した研磨剤（固形分：1 重量%）を使用し、実施例 1 と同様にして酸化珪素絶縁膜を研磨、洗浄後、乾燥した。光干渉式膜厚測定装置を用いて、研磨前後の膜厚変化を測定した結果、この研磨により酸化珪素膜は 800 nm（研磨速度：400 nm/min）の膜厚減少を示した。

別に、低圧 CVD 法で窒化珪素絶縁膜を形成させた  $\phi$  200 mm シリコンウエハを用意し、同様に研磨したところ、窒化珪素絶縁膜は 20 nm（研磨速度：10 nm/min）の膜厚減少を示した。これにより酸化珪素絶縁膜と窒化珪素絶縁膜との研磨速度比は 40 であった。また、光学顕微鏡を用いて研磨された酸化珪素絶縁膜と窒化珪素絶縁膜の表面を観察したところ、明確な研磨傷は観察されなかった。

実施例 11

ポリビニルアルコールの代わりにポリビニルピロリドン（数平均分子量約 20,000）を使用し、さらにポリオキシエチレンオクチルアミン（数平均分子量約 10,000）を 1.5 g 加えた以外は実施例 10 と同様に行って研磨剤を作製した。この研磨剤中の粒子の比表面積は 220 m<sup>2</sup>/g であり、2 次粒子の平均



粒径は125nmであった。この研磨剤を使用して、実施例10と同様にシリコンウエハ表面にTEOS-CVD法によって形成された酸化珪素膜及び低圧CVD法で作製した窒化珪素絶縁膜の研磨を行った。2分間による研磨により、酸化珪素絶縁膜は760nm（研磨速度：380nm/min）、窒化珪素絶縁膜は22nm（研磨速度：11nm/min）研磨された。

また、酸化珪素絶縁膜と窒化珪素絶縁膜の表面に、明確な研磨傷は観察されなかった。

#### 実施例12

##### （研磨剤の作製）

200gの $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ を18kgの純水に溶解し、次にこの溶液にアンモニア水（25%水溶液）を混合・攪拌することにより、水酸化セリウムを含む懸濁液を得た。得られた水酸化セリウム懸濁液を遠心分離（4000rpm、5分間）によって、固液分離を施した後、液体を除去し、新たに純水を加えた。この洗浄操作をさらに2回繰り返した。洗浄後に得られた懸濁液中の水酸化セリウム粒子をBET法によって比表面積を測定したところ、 $190\text{m}^2/\text{g}$ であった。水酸化セリウム粒子濃度を水により1.3%に調整し、超音波分散処理を施し、さらに1 $\mu\text{m}$ のメンブレンフィルタでろ過して研磨剤を得た。この研磨剤の2次粒子の平均粒径を光子相関法によって測定したところ、105nmであった。

また、この研磨剤の光透過率は、波長500nm、600nm、700nmについてそれぞれ22.3%、49.5%、68.5%であった。さらに、静置24時間後の光透過率は波長500nm、600nm、700nmについてそれぞれ24.7%、53.9%、73.7%であった（差

分はそれぞれ 2.4%、4.4%、5.2%)。

(絶縁膜層の研磨)

上記の研磨剤を使用し、定盤及びウエハをそれぞれ 75 rpm で 2 分間回転させた以外は実施例 1 と同様にして酸化珪素絶縁膜を研磨、洗浄後、乾燥した。光干渉式膜厚測定装置を用いて、研磨前後の膜厚変化を測定した結果、この研磨により酸化珪素膜は 840 nm (研磨速度: 420 nm/min) 減少した。また、光学顕微鏡を用いて絶縁膜表面を観察したところ、明確な研磨傷は観察されなかった。

実施例 13

(研磨剤の作製)

1 kg の  $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$  を 18 kg の純水に溶解し、次にこの溶液にアンモニア水 (25% 水溶液) を混合・攪拌することにより、水酸化セリウムを含む懸濁液を得た。得られた水酸化セリウム懸濁液を遠心分離 (4000 rpm、5 分間) によって、固液分離を施した後、液体を除去し、新たに純水を加えた。この洗浄操作をさらに 3 回繰り返した。

洗浄後に得られた懸濁液中の水酸化セリウム粒子を BET 法によって比表面積を測定したところ、 $180\text{m}^2/\text{g}$  であった。水酸化セリウム粒子濃度を水により 0.2% に調整し、超音波分散処理を施し、さらに  $1\text{ }\mu\text{m}$  のメンブレンフィルタでろ過して研磨剤を得た。この研磨剤の 2 次粒子の平均粒径を光子相関法によって測定したところ、210 nm であった。

また、この研磨剤の光透過率は波長 500nm、600nm、700nm についてそれぞれ 14.4%、32.7%、48.1% であった。また静置 24 時間後の光透過率は波長 500nm、600nm、700nm について

それぞれ 24.1%、47.9%、65.2%であった（差分はそれぞれ 9.7%、15.2%、17.1%）。

#### （絶縁膜層の研磨）

上記の研磨剤を使用した以外は実施例 12 と同様にして酸化珪素絶縁膜を研磨、洗浄、乾燥した。光干渉式膜厚測定装置を用いて、研磨前後の膜厚変化を測定した結果、この研磨により酸化珪素膜は 800 nm（研磨速度：400 nm/min）減少した。また、光学顕微鏡を用いて絶縁膜表面を観察したところ、明確な研磨傷は観察されなかった。

#### 実施例 14

##### （研磨剤の作製）

100 g の  $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$  を 18 kg の純水に溶解し、次にこの溶液にアンモニア水（25%水溶液）を混合・攪拌して pH を 5.5 に調整することにより、水酸化セリウムを含む懸濁液を得た。得られた水酸化セリウム懸濁液を遠心分離（4000 rpm、5 分間）によって、固液分離を施した後、液体を除去し、新たに純水を加えた。この操作をさらに 2 回繰り返して洗浄を行った。洗浄後に得られた懸濁液中の水酸化セリウム粒子の比表面積を BET 法によって測定したところ、 $180 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。

水酸化セリウム粒子濃度を水により 0.2% に調整し、アンモニア水（25%水溶液）を加えて pH を 5.5 に調整し、超音波分散処理を施し、さらに  $1 \mu\text{m}$  のメンブレンフィルタでろ過して研磨剤を得た。この研磨剤の 2 次粒子の平均粒径を光子相関法によって測定したところ、130 nm であった。この研磨剤について、東亜電子社製型番 CM-20 型測定装置を用いて測定した電気伝

導度は  $0.5 \text{ mS/cm}$  であり、レーザードップラー法によるマルバーン社製装置名：ゼータサイザー 3000HS を用いて測定した水酸化セリウム粒子のゼータ電位は  $35 \text{ mV}$  であった。また、凝集、沈降は見られなかった。

(絶縁膜層の研磨)

上記の研磨剤を使用し、定盤及びウエハをそれぞれ  $75 \text{ rpm}$  で 2 分間回転させた以外は実施例 1 と同様にして酸化珪素絶縁膜を研磨、洗浄、乾燥した。光干渉式膜厚測定装置を用いて、研磨前後の膜厚変化を測定した結果、この研磨により酸化珪素膜は  $880 \text{ nm}$  (研磨速度:  $440 \text{ nm/min}$ ) 減少した。また、光学顕微鏡を用いて絶縁膜表面を観察したところ、明確な研磨傷は観察されなかった。

実施例 15

(研磨剤の作製)

$55 \text{ g}$  の  $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$  を  $10 \text{ kg}$  の純水に溶解し、次にこの溶液にアンモニア水 (25% 水溶液) を加えて  $\text{pH } 5.5$  として水酸化セリウム  $21 \text{ g}$  を含む懸濁液を得た。得られた水酸化セリウム懸濁液を遠心分離 ( $4000 \text{ rpm}$ 、5 分間) して固液分離した後、液体を除去し、新たに純水を加えた。この操作をさらに 3 回繰り返して洗浄を行った。洗浄後に得られた水酸化セリウム懸濁液中の粒子の比表面積を BET 法によって測定したところ、 $200 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。

この水酸化セリウム懸濁液 (水酸化セリウム濃度は約 0.2 重量%) にアンモニア水 (25% 水溶液) を加えて  $\text{pH } 5.5$  に調製した後、超音波分散を施した。さらに  $1 \mu\text{m}$  のメンブレンフィルタでろ過を行って研磨剤を得た。

得られた研磨剤の2次粒子の平均粒径を光子相関法によって測定したところ、100nmであった。

(絶縁膜層の研磨)

上記の研磨剤およびショアD硬度69の非発泡ポリウレタン製研磨パッドを使用し、定盤及びウエハをそれぞれ75rpmで2分間回転させた以外は実施例1と同様にして酸化珪素絶縁膜を研磨、洗浄、乾燥した。光干渉式膜厚測定装置を用いて、研磨前後の膜厚変化を測定した結果、この研磨により酸化珪素絶縁膜は850nm減少した(研磨速度:425nm/min)。また、光学顕微鏡を用いて絶縁膜表面を観察したところ、明確な研磨傷は観察されなかった。

比較例1

(研磨剤の作製)

炭酸セリウム水和物2kgを800℃で焼成して酸化セリウムを得た。酸化セリウムと純水を混合し、ビーズミルによって粉碎・分散を施した。その後、1μmのメンブレンフィルタでろ過を行って分散液を得た。粒子の密度は7.0g/cm<sup>3</sup>、比表面積は280m<sup>2</sup>/gであった。分散液中の粒子濃度を1.0重量%、pHを9.1に調整し研磨剤を得た。この研磨剤原液を用いて光子相関法によって測定した2次粒子の平均粒径は200nmであった。また、実施例12及び13と同様に測定したところ、この研磨剤の光透過率は波長に関係なく殆ど0%であった。また、実施例14と同様に測定した電気伝導度は31mS/cm、酸化セリウムのゼータ電位は-50mVであった。

(絶縁膜層の研磨)

上記方法にて作製した研磨剤を用いて、実施例2と同様に酸化

珪素絶縁膜の研磨、洗浄、乾燥を行った。酸化珪素絶縁膜は 382 nm (研磨速度: 191 nm/min) 研磨されたが、研磨による研磨傷がわずかに観察された。

#### 比較例 2

##### (研磨剤の作製)

炭酸セリウム水和物 2 kg を 350 °C で焼成して酸化セリウムを得た。酸化セリウムと純水を混合し、ビーズミルによって粉碎・分散を施した。その後、1 μm のメンブレンフィルタでろ過を行い、研磨剤を得た。粒子の密度は 7.0 g/cm<sup>3</sup>、比表面積は 200 m<sup>2</sup>/g であった。分散液中の粒子濃度を 1.0 重量%、pH を 7.9 に調整して研磨剤を得た。光子相関法によって測定した 2 次粒子の平均粒径は 320 nm であった。

##### (絶縁膜層の研磨)

上記方法にて作製した研磨剤を用いて、実施例 2 と同様に酸化珪素絶縁膜の研磨、洗浄、乾燥を行った。酸化珪素絶縁膜は 106 nm (研磨速度: 53 nm/min) 研磨された。研磨による研磨傷は観察されなかった。

#### 産業上の利用可能性

以上のように、本発明に係る研磨剤及び基板の研磨方法は、CMP による基板表面の平坦化工程、特に層間絶縁膜の平坦化工程、シャロー・トレンチ素子分離の形成工程等において用いるのに適している。

## 請求の範囲

1. 粒子と、前記粒子の少なくとも一部が分散している媒体とを含む研磨剤であって、前記粒子は、酸化セリウム、ハロゲン化セリウムおよび硫化セリウムから選ばれ、密度が  $3 \sim 6 \text{ g} / \text{cm}^3$  であり、かつ2次粒子の平均粒径が  $1 \sim 300 \text{ nm}$  であるセリウム化合物と、4価の金属水酸化物との少なくとも一方である研磨剤。
2. 粒子の比表面積が  $50 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上である請求の範囲第1項記載の研磨剤。
3. 1次粒子の平均粒径が  $50 \text{ nm}$  以下である請求の範囲第1項または第2項記載の研磨剤。
4. 粒子が4価の金属水酸化物であって、2次粒子の平均粒径が  $300 \text{ nm}$  以下である請求の範囲第1項～第3項のいずれか記載の研磨剤。
5. 粒子が4価の金属水酸化物であって、粒子の密度が  $3 \sim 6 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、2次粒子の平均粒径が  $1 \sim 300 \text{ nm}$  である請求の範囲第1項～第4項のいずれか記載の研磨剤。
6. 粒子が希土類金属水酸化物および水酸化ジルコニウムの少なくとも一方である請求の範囲第1項～第5項のいずれか記載の研磨剤。
7. 希土類金属水酸化物が水酸化セリウムである請求の範囲第6項記載の研磨剤。
8. 粒子が4価の金属塩とアルカリ液を混合して得られた4価の金属水酸化物である請求の範囲第1項～第7項のいずれか記載の研磨剤。

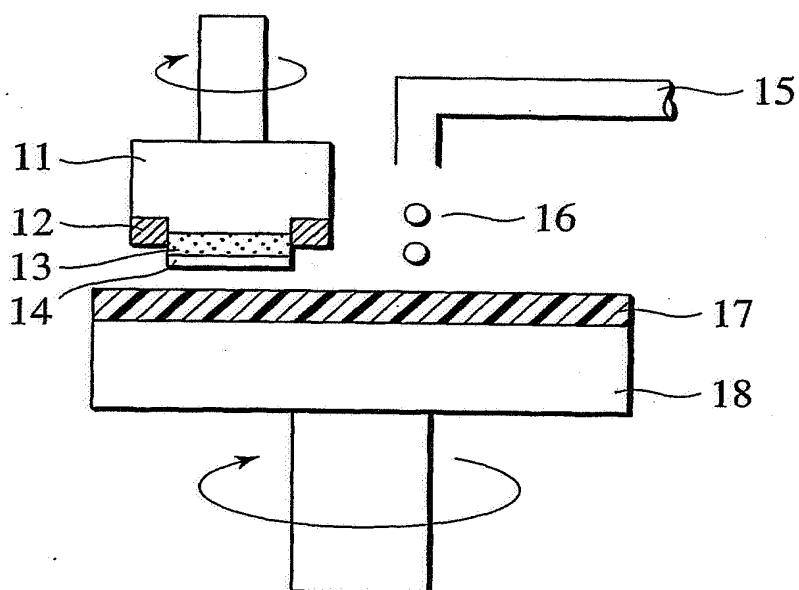
9. pHが3以上9以下である請求の範囲第1項～第8項のいずれか記載の研磨剤。
10. 媒体が水である請求の範囲第1項～第9項のいずれか記載の研磨剤。
11. pH安定剤を含む請求の範囲第1項～第10項のいずれか記載の研磨剤。
12. pH安定剤が一つ以上の構成成分からなり、少なくとも一つの構成成分のpKa値が、研磨剤pHから1.0単位以内にある請求の範囲第11項記載の研磨剤。
13. 分散剤を含む請求の範囲第1項～第12項のいずれか記載の研磨剤。
14. 分散剤が水溶性陰イオン性分散剤、水溶性陽イオン性分散剤、水溶性非イオン性分散剤、水溶性両性分散剤から選ばれる請求の範囲第13項記載の研磨剤。
15. 被研磨面処理剤を含む請求の範囲第1項～第14項のいずれか記載の研磨剤。
16. 被研磨面処理剤が分子構造中に不対電子を有する原子を少なくとも一つ含む化合物、または分子構造中に窒素原子及び酸素原子の少なくとも一方を含む化合物である請求の範囲第15項記載の研磨剤。
17. 酸化珪素絶縁膜研磨速度と窒化珪素絶縁膜研磨速度の比が5以上である請求の範囲第1項～第16項のいずれか記載の研磨剤。
18. 前記粒子が0.2重量%含まれる場合、波長500nmの光の光透過率が10%以上である請求の範囲第1項～第17項記載の研磨剤。



19. 波長 500～700nm における光透過率の、研磨剤調製直後に  
対する 24 時間静置後の差分が 20 % 以下である請求の範囲第  
1 項～第 18 項記載の研磨剤。
20. 電気伝導度が 30 mS/cm 以下である請求の範囲第 1 項～第  
19 項記載の研磨剤。
21. 粒子が正のゼータ電位を有する請求の範囲第 1 項～第 20  
項記載の研磨剤。
22. 請求の範囲第 1 項～第 21 項のいずれか記載の研磨剤で基  
板を研磨する基板の研磨方法。
23. ショア D 硬度 50 以上の研磨パッドで基板を研磨する請求  
の範囲第 22 項記載の基板の研磨方法。
24. 基板が半導体素子の製造工程中の基板である請求の範囲第  
22 項または第 23 項記載の基板の研磨方法。
25. 基板に形成されている酸化珪素膜を研磨する請求の範囲第  
22 項～第 24 項のいずれか記載の基板の研磨方法。
26. 研磨剤を研磨定盤上の研磨パッドに供給しながら、少なく  
とも酸化珪素絶縁膜が形成された基板の被研磨面と研磨パッド  
とを相対運動させて研磨する請求の範囲第 22 項～第 25 項の  
いずれか記載の基板の研磨方法。
27. 酸化珪素絶縁膜を研磨速度が 200 nm/min 以上 20  
00 nm/min 以下となるように 4 価の金属水酸化物の粒子  
を含む研磨剤で研磨する請求の範囲第 26 項記載の基板の研磨  
方法。

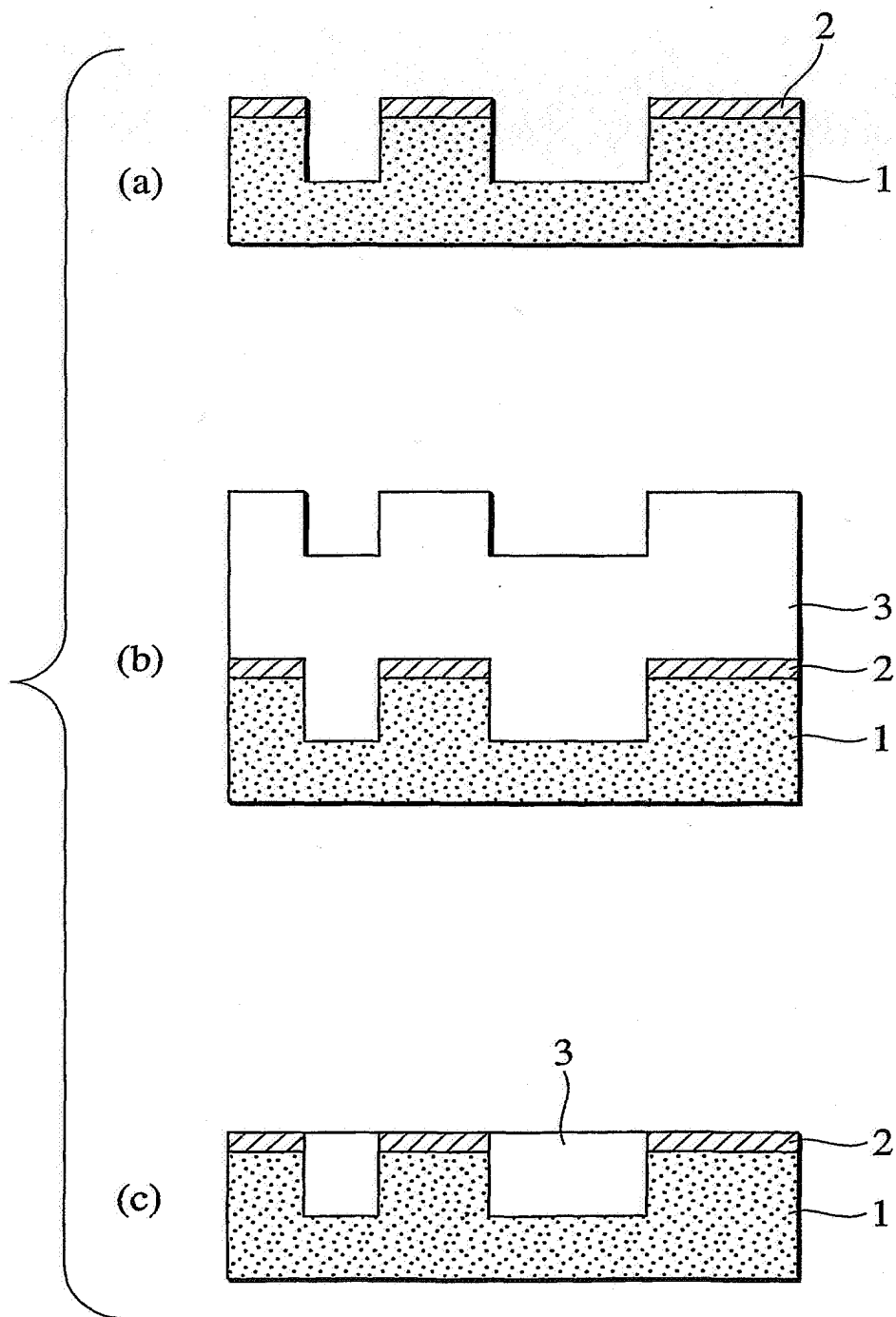
1/2

FIG.1



2/2

FIG.2



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/01483

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01L21/304, C09K3/14, B24B37/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01L21/304, C09K3/14, B24B37/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, Y	JP 2001-192647 A (Seimi Chemical Co.Ltd.), 17 July, 2001 (17.07.01), Column 1, lines 1 to 33 (Family: none)	1, 3, 22, 24-26
E, A		2, 4-21, 23, 27
E, Y	JP 2001-077061 A (Seimi Chemical Co.Ltd.), 23 March, 2001 (23.03.01), Column 1, lines 1 to 19 (Family: none)	1, 3, 10
E, A		2, 4-9, 11-27
Y	JP 2000-053946 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 22 February, 2000 (22.02.00), Column 1, lines 1 to 19 (Family: none)	1, 3, 4-17, 22-27
A		2, 18-21

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
21 May, 2002 (21.05.02)Date of mailing of the international search report  
04 June, 2002 (04.06.02)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/01483

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 11-135467 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 21 May, 1999 (21.05.99), Column 1, lines 1 to 13 (Family: none)	1, 4, 8 2, 3 5-7, 9-27
A	JP 10-106986 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 24 April, 1998 (24.04.98), Column 1, lines 1 to 20 (Family: none)	1-27
E, A	JP 2002-097459 A (Toray Industries, Inc.), 02 April, 2002 (02.04.02), Column 1, lines 1 to 23 (Family: none)	1, 9, 13, 14, 21
E, A	JP 2001-348563 A (Toray Industries, Inc.), 18 December, 2001 (18.12.01), Column 1, lines 1 to 26 (Family: none)	1-10, 13, 14, 22-27
A	JP 2000-192015 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 11 July, 2000 (11.07.00), Column 1, lines 1 to 24 (Family: none)	1, 10, 13, 14, 17, 26

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01L21/304, C09K3/14, B24B37/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01L21/304, C09K3/14, B24B37/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EY	JP 2001-192647 A (セイミケミカル株式会社) 2001.07.17, 第1欄第1行-33行 (ファミリーなし)	1, 3, 22, 24-26 2, 4-21, 23, 27
EA		
EY	JP 2001-077061 A (セイミケミカル株式会社) 2001.03.23, 第1欄第1行-19行 (ファミリーなし)	1, 3, 10 2, 4-9, 11-27
EA		

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21.05.02

国際調査報告の発送日

04.06.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
 小松 竜一



3P 9524

電話番号 03-3581-1101 内線 3364

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y  A	JP 2000-053946 A (昭和電工株式会社) 2000. 02. 22, 第1欄第1行-19行 (ファミリーなし)	1, 3, 4-17, 22-27 2, 18-21
Y A	JP 11-135467 A (昭和電工株式会社) 1999. 05. 21, 第1欄第1行-13行 (ファミリーなし)	1, 4, 8 2, 3 5-7, 9-27
A	JP 10-106986 A (日立化成工業株式会社) 1998. 04. 24, 第1欄第1行-20行 (ファミリーなし)	1-27
EA	JP 2002-097459 A (東レ株式会社) 2002. 04. 02, 第1欄第1行-23行 (ファミリーなし)	1, 9, 13, 14, 21
EA	JP 2001-348563 A (東レ株式会社) 2001. 12. 18, 第1欄第1行-26行 (ファミリーなし)	1-10, 13, 14, 22-27
A	JP 2000-192015 A (日立化成工業株式会社) 2000. 07. 11, 第1欄第1行-24行 (ファミリーなし)	1, 10, 13, 14, 17, 26

